Lane Medical Library

Aus dem Physiologischen Institut der Universität München.
Vorstand: Geh. Prof. Dr. Frank.

Die Assimilation der Kohlensäure und des Wassers zu Kohlehydraten in der Pflanze

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
in der Zahnheilkunde

verfaßt und einer

Hohen Medizinischen Fakultät
der Bayerischen Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Friedrich Alber
Zahnarzt aus Ravensburg

München 1933

Bayerische Druckerei & Verlagsanstalt G. m. b. H., Müllerstraße 27

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Referent: Universitäts-Prof. Dr. A. Hahn

Meiner lieben Mutter gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153721_0026

Einleitung.

Unter den im grünen Pflanzenorganismus sich abspielenden zahlreichen synthetischen Prozessen ist die in den Blättern vorgehende Kohlensäureassimilation von ganz besonderer Wichtigkeit. Die Aufklärung des Chemismus dieser Assimilation ist ein Problem von größter Bedeutung, worauf Emil Fischer (16) mit folgenden Worten hinwies: „Bedenkt man, daß die Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanzen die Grundbedingung für die Existenz der lebenden Wesen ist, so muß auch die kleinste Beobachtung, welche zur Aufklärung dieses geheimnisvollen Vorganges führen kann, wertvoll erscheinen."

Schon der große Chemiker J. Priestley entdeckte 1775, daß grüne Pflanzenblätter, die durch Tieratmung „verdorbene" Luft „verbesern". Aber erst Jan Ingen-Housz lieferte 1779 die Grundlage der Lehre von der Lufternährung der Pflanzen, die darin besteht, daß Kohlendioxyd der Luft von den grünen Pflanzenteilen aufgenommen und assimiliert wird, wobei aber nur der Kohlenstoff in der Pflanze erhalten bleibt, der Sauerstoff hingegen in die Atmosphäre zurückwandert. Es findet also gleichsam eine Zerlegung von CO_2 in C und O_2 statt. Dieser Vorgang ist mit einem bedeutenden Energieaufwand verbunden, der in der Natur durch die strahlende Energie der Sonne bestritten wird, welche von den in den Blättern enthaltenen Farbstoffen absorbiert wird.

Chlorophyll.

Den Blattfarbstoffen galt schon lange das Interesse der wissenschaftlichen Forschung. Erst in der neuesten Zeit haben die Untersuchungen von Willstätter (53) und H. Fischer die physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben aufgeklärt. Es zeigte sich, daß die Blattfarbstoffe aus einem Gemisch bestehen, nämlich aus dem blaugrünen Chlorophyll a, aus dem gelbgrünen Chlorophyll b, die beide komplexe Magnesiumverbindungen sind, und aus den Carotinoiden (Carotin und Xanthophyll).

Folgende Formeln wurden für die Farbstoffe nach Willstätter gefunden:

Chlorophyll a $(C_{32}H_{30}ON_4Mg)\ (COOCH_3)\ (COOC_{20}H_{39})$
Chlorophyll b $(C_{32}H_{28}O_2N_4Mg)\ (COOCH_3)\ (COOC_{20}H_{39})$
Carotin $C_{40}H_{56}$
Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$.

Die Formeln von Chlorophyll a und b sind sicher nicht ganz richtig. Hier sind Untersuchungen von H. Fischer im Gang.

Sorgfältige Untersuchungen haben dargetan, daß das Chlorophyll sich im lebenden Blatt nach Iwanowsky (23) entweder in festem Zustand oder nach Willstätter (53) in Form einer kolloiden Lösung befindet. Neuerdings hat Stern (36) darauf hingewiesen, daß das Chlorophyll im Blatt in einer molekularen lipoiden Lösung enthalten ist.

Die älteren Forscher haben schon gewußt, daß der grüne Blattfarbstoff bei der Assimilation der Kohlensäure eine große Rolle spielen muß, da sie bemerkten, daß nur grüne Blätter Kohlensäure aufnahmen und Sauerstoff dafür abgaben.

Im folgenden Abschnitt seien eine Reihe älterer Assimilationshypothesen kurz angeführt.

Assimilationstheorien.

1843 hat Liebig (27) seine Assimilationserklärung veröffentlicht, nach welcher sich organische Säuren als Vorstufen der Kohlehydrate bilden und zwar nicht auf einmal, sondern stufenweise unter Sauerstoffabgabe zuerst Oxalsäure, dann Weinsäure, Apfelsäure und dann neutrale Kohlehydrate.

1870 nimmt Baeyer (2) als erster bei der Zerlegung der Kohlensäure eine Additionsreaktion des Chlorophylls an, allerdings eine Addition von Kohlenoxyd. Er schreibt: „Man hat vielfach auf die Aehnlichkeit hingewiesen, welche zwischen dem Blutfarbstoff und Chlorophyll der Pflanzen existiert. Danach muß es auch als wahrscheinlich erscheinen, daß das Chlorophyll ebenso wie das Hämoglobin Kohlenoxyd bindet. Wenn nun Sonnenlicht Chlorophyll trifft, das mit Kohlensäure umgeben ist, so scheint die Kohlensäure dieselbe Dissoziation wie in hoher Temperatur zu erleiden, es entweicht Sauerstoff und das Kohlenoxyd bleibt mit dem Chlorophyll verbunden. Die einfachste Reduktion des Kohlenoxyds ist die zum Aldehyd der Ameisensäure, es braucht nur Wasserstoff aufzunehmen, und dieser Aldehyd kann sich unter dem Einfluß des Zellinhaltes ebenso wie durch Alkalien in Zucker verwandeln."

1877 stellte E. Erlenmayer (14) die Ansicht auf, daß sich das Kohlendioxyd durch Wasser unter dem Einfluß des Chlorophylls und der Sonnenstrahlen in Ameisensäure und Wasserstoffperoxyd spalte, welches sich leicht in Wasser und Sauerstoff zersetzt.

1881 hat dann Hoppe-Seyler (22) vermutet, daß sich Kohlensäure mit Chlorophyll locker verbindet. Die Zerlegung dieser Verbindung erfolge unter Regeneration des Chlorophylls durch die Einwirkung des Sonnenlichts.

1886 sahen Brunner und Chuard (12) Pflanzensäuren sowie Glukoside und Stärke als gleichzeitig gebildete erste Assimilationsprodukte an.

1888 nimmt Engelmann (13) an, daß das farblose Stroma das eigentlich tätige bei der Zerlegung der Kohlensäure im Lichte ist und nicht der Farbstoff an und für sich, sondern nur insofern er an das lebende Protoplasma gebunden ist.

1897. Auch Pfeffer (33) glaubte, daß nicht allein das Chlorophyll die Funktionstüchtigkeit des Apparates bewirkt. Nach seiner Meinung, wie auch der Stokes (37) unterliegt das Chlorophyll einer immerwährenden Zerstörung und Regeneration, besonders bei intensiverem Licht.

1906 meinte Loeb (28), daß sich als Zwischenstufen Formaldehyd und Glykolaldehyd bilden würden. Er glaubte, daß sich die feuchte Kohlensäure ebenso verhalten würde, wie bei seinen Versuchen mit dunkler Entladung.

1907 kommt E. Fischer (17) zu einer ähnlichen Hypothese wie Hoppe-Seyler, nämlich, daß der Kondensation zum Zucker die Bildung einer Verbindung von Kohlensäure mit den optisch aktiven Substanzen des Chlorophyllkornes vorangeht, welche dann in Sauerstoff und ein Reduktionsprodukt, wahrscheinlich ein Formaldehydderivat, zerlegt wird.

1908 vertritt E. Baur (3) die Theorie Liebigs, daß als erstes Produkt Oxalsäure entsteht. Er schließt dies daraus, daß Oxalsäure der Kohlensäure am nächsten steht, wenn man jene nach Reduktionsäquivalenten ordnet und daraus, daß sich im Zellsaft der grünen Blätter oft sehr viele organische Säuren finden. Nach neuerer Ansicht werden dieselben aber als Erscheinung der Atmung klargelegt; sie sind Zwischenstufen der Kohlensäurebildung.

1909 schreibt K. Euler (15), daß es sehr wahrscheinlich sei, daß ein an aktiven Atomgruppen so reicher Stoff wie Chlorophyll im Stande sei, Kohlensäure aufzunehmen, damit er in diesem Zusammenhang leichter reduziert werden könnte. An anderer Stelle bezeichnet er Chlorophyll als einen Sensibilisator; aber er bezweifelt, ob Chlorophyll mit Kohlensäure vor deren Reduktion eine Verbindung eingeht.

1910 kam Schryver (35) als erster auf den Gedanken, Formaldehyd im Chlorophyll selbst zu suchen. Er fand auch Formaldehyd, doch wurde bei neueren Versuchen mit reinerem Chlorophyll, als Schryver es nahm, keiner gefunden.

1911 haben Usher und Priestley (40) in ihrer dritten Arbeit die Auffassung veröffentlicht, daß die Zersetzung der Kohlensäure in den chlorophyllhaltigen Pflanzenteilen unabhängig vom lebenden Protoplasma und von Enzymen vor sich gehe. Sie suchten deshalb Formaldehyd in mit Wasser abgebrühten Pflanzen, die dadurch kein lebendes Protoplasma und keine Enzyme mehr besaßen. Der gefundene Formaldehyd stammte aber nach genauen

Untersuchungen von Ch. Warner (50) nicht aus der Kohlensäure, sondern er entstand aus dem benutzten Chlorophyll, das sich photochemisch zersetzt, infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffs.

1912 stellt Stoklasa (38) die Hypothese auf, daß Kaliumkarbonat in der Zelle durch das Kohlendioxyd in Kaliumbikarbonat umgewandelt wird. Unter der Wirkung des Sonnenlichtes zerfällt das in seiner Entstehung begriffene Bikarbonat in Kaliumkarbonat, Sauerstoff und Ameisensäure, die ebenfalls durch die Lichtenergie zu Formaldehyd reduziert wird. Bei Gegenwart von Kali kondensiert sich dann der Formaldehyd zu Kohlehydraten.

1914 hat G. Bredig (8) es stark bezweifelt, „daß der Assimilationsprozeß in den grünen Pflanzenteilen von der atmosphärischen Kohlensäure aus über den Formaldehyd seinen Weg nimmt zu den Kohlehydraten", vor allem, „weil der Energieanstieg bei diesem Vorgang ein außergewöhnlich großer ist".

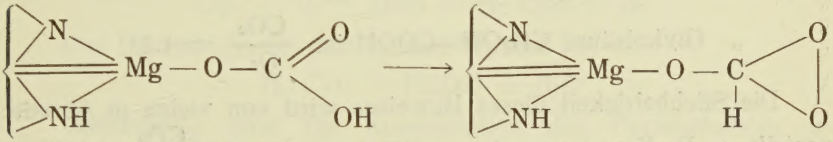
1916 führen Hofmann und Schumpelt (21) ähnlich aus, daß man eher eine elektrolytische Spaltung annehmen sollte, von deren Produkten der Sauerstoff gasförmig entweicht, während der Wasserstoff die Kohlensäure zunächst zu Ameisensäure reduziert.

1914 kommt H. Wager (42) wieder auf Zersetzung und Wiederaufbau des Chlorophylls. Er zielt aber darauf hin, daß die Kohlehydratbildung nicht auf direkter photosynthetischer Reduktion der Kohlensäure beruht, sondern, daß sie durch Photozersetzung des Chlorophylls bedingt wird, wobei die Verwendung der Kohlensäure zum Aufbau des Chlorophylls angenommen wird.

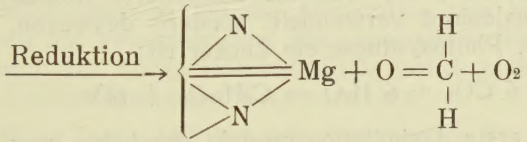
In einen neuen Abschnitt trat das Assimilationsproblem mit den im Jahre 1918 veröffentlichten Untersuchungen von Willstätter und Stoll (54). Sie fanden, daß das unbelichtete Blatt die Fähigkeit hat, Kohlendioxyd aufzunehmen. Sie halten es für wahrscheinlich, daß diese Affinität der Blattsubstanz zur Kohlensäure die Absorption derselben im Lichte beschleunigt, die Konzentration erhöht und die Form, in der sich die Kohlensäure befindet, verändert. Die chemische Natur der Stoffe, die im Blatte Kohlendioxyd absorbieren, ist noch unbekannt. Das Chlorophyll ist im Blatt durch Begleitstoffe vor der Zersetzung durch Kohlensäure geschützt. Diese Zersetzung tritt sofort ein, wenn man unverdünntes Kohlensäureanhydrid in eine kolloide Lösung von Chlorophyll einleitet. Sogar das sehr verdünnte Kohlendioxyd der Luft wirkt in derselben Weise, allerdings sehr langsam. Diese Zersetzung in Magnesiumkarbonat und Phäophytin ist das Ende der Reaktion der Kohlensäure und des Chlorophylls, welche sehr bemerkenswert ist wegen der Bildung eines Zwischenproduktes, einer Verbindung von Chlorophyll mit Kohlensäure, die dissoziierbar ist und bei der Dissoziation Chlorophyll zurückzubilden vermag.

Wenn man nämlich im Gasabsorptionsapparat einen Teil der zur Absättigung erforderlichen Kohlensäure aufnehmen läßt und dann das Chlorophyll aus der kolloiden Flüssigkeit in Aether überführt und verascht, so findet man den Magnesiumgehalt zu hoch, wenn man annimmt, daß die Kohlensäure das Aequivalentgewicht von Magnesium abgespalten habe. Hieraus läßt sich schließen, daß der Zersetzung des Chlorophylls eine Addition vorangeht.

Willstätter schließt also, daß sich die Kohlensäure an das Magnesium des Chlorophylls anlagert und weiter, daß hier eine durch das Licht bewirkte Umlagerung der Valenzen stattfindet. Diese Umlagerung geschieht auf folgende Weise zu Formaldehydperoxyd:



Chlorophyll-Kohlensäure-verbindung — Formaldehydperoxyd



Chlorophyll — Formaldehyd/Sauerstoff

Die Reduktion aus der Peroxydstufe geschieht durch freiwilligen Zerfall, nur abhängig von einer Enzymwirkung. Die zwei Atome Sauerstoff können auf einmal abgespalten werden, oder, was wahrscheinlicher ist, es wird, zunächst nur ein Atom abgespalten zur Stufe der Ameisensäure und der Prozeß wiederholt sich. Das Zwischenprodukt der Reduktion wird nicht frei, löst sich nicht ab vom Chlorophyllmolekül. Ein Reduktionsprodukt saurer Natur wie Ameisensäure könnte sich nicht abtrennen vom Magnesium. Es könnte nur unter Zersetzung des Chlorophylls frei auftreten. Willstätter hat aber festgestellt, daß sich weder das Verhältnis der beiden Chlorophyllfarbstoffe verschiebt noch der Chlorophyllgehalt während der Assimilation abnimmt, selbst bei besonders intensiver und lange dauernder Assimilation. Damit sind auch alle anderen Theorien über die Zersetzung des Chlorophylls bei der Assimilation widerlegt.

Als erstes freies Produkt entsteht also der Formaldehyd. Dies sucht Willstätter durch folgende Ausführungen zu beweisen: Er stellt fest, daß der assimilatorische Quozient $\frac{CO_2}{O_2}$ der das Verhältnis zwischen absorbiertem Kohlendioxyd und entbundenem Sauerstoff anzeigt, bei sehr gesteigerter Assimilation (weil hier

die Atmung nicht ins Gewicht fällt) immer konstant und gleich I ist. Er hat diese Versuche unter verschiedenen äußeren Bedingungen wiederholt und immer dasselbe Resultat erzielt. Damit hält er es für bewiesen, daß das erste assimilatorische Produkt der Formaldehyd ist, da die Konstante I aussagt, daß die Kohlensäure reduziert wird zum Kohlenstoff, der als Hydrat auftritt. Das einzige Hydrat des Kohlenstoffs mit nur einem Atom Kohlenstoff im Molekül ist aber der Formaldehyd.

Für Oxalsäure $(COOH)_2$ ist $\frac{CO_2}{O_2} = 4$

„ Ameisensäure HCOOH ist $\frac{CO_2}{O_2} = 2$

„ Glykolsäure $CH_2OH—COOH$ ist $\frac{CO_2}{O_2} = 1{,}33.$

Die Stichhaltigkeit dieses Beweises wird von vielen in Abrede gestellt, z. B. Kostytschew (25) bemerkt, daß $\frac{CO_2}{O_2}$ nicht aus dem Grunde gleich I ist, weil die assimilierte Kohlensäure sich direkt in Formaldehyd verwandelt, sondern deswegen, weil das Endprodukt der Photosynthese ein Zucker ist:

$$6\ CO_2 + 6\ H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Was auch das erste Assimilationsprodukt darstellen mag, muß sich das Gasverhältnis schließlich der Zuckerbildung gemäß ausgleichen. Wäre z. B. Ameisensäure das erste Produkt, so wäre auf der ersten Stufe des photosynthetischen Vorganges $\frac{CO_2}{O_2}$ gleich 2, auf der zweiten Stufe aber gleich 0,5, im Zusammenhang mit der Zuckerbildung aus Ameisensäure. Die experimentell gefundene Größe von $\frac{CO_2}{O_2}$ gleich I wäre also in diesem Fall der Mittelwert von 2 und 0,5.

Der konstante Assimilationskoeffizient beweist also nur, daß als Endprodukt ein Zucker entsteht.

Willstätter suchte auch Formaldehyd in grünen Blättern oder im Chlorophyll selbst nachzuweisen. Aber all diese Versuche verliefen völlig negativ. Er erklärt dies auf folgende Weise: „Die Einrichtung der Assimilationsorgane für die Zerlegung der Kohlensäure und für die Kondensation des Reduktionsproduktes zu den höheren Kohlehydraten arbeiten zusammen und zwar auf eine noch unbekannte Weise so vollständig, daß keine Anhäufung von Formaldehyd eintritt.“ Die vielen Versuche mit Chlorophyll außerhalb der Pflanze die Assimilation nachzuahmen, haben alle gänzlich negative Ergebnisse gezeitigt.

T. Thunberg (39) und danach auch F. Weigert (52) haben im Jahre 1923 wieder die Theorie der Sauerstoffabspaltung aus dem Wasser verfochten. Da Thunberg bei der Destillation von basischem Bleikarbonat unter Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd die Bildung von Formaldehyd feststellen konnte, so dachte er sich die Kohlensäureassimilation auf folgende Weise:

$$2\ H_2O + \text{Sonnenlicht} = H_2 + H_2O_2.$$

Es addiert sich nun der freigemachte Wasserstoff und der Wasserstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd an ein Kohlensäuremolekül, wodurch ein Molekül Formaldehydhydrat und ein Molekül Sauerstoff, der aus dem Peroxyd stammt, entstehen:

$$CO_2 + H_2 + H_2O_2 = H_4\ CO_2 + O_2$$

Das Formaldehydhydrat spaltet Wasser ab:

$$H_4\ CO_2 = HCOH + H_2O$$

Gleichzeitig setzt die Kondensation des Formaldehyds zu Zucker und weiter zu Stärke ein.

Nun haben aber Bach und Monosson (1) festgestellt, daß die Formaldehydbildung bei der Destillation von basischem Bleikarbonat nur auf Verunreinigung des verwendeten Perhydrols, vermutlich durch das Konservierungsmittel, zurückzuführen ist. Damit fallen die Schlußfolgerungen Thunbergs.

Otto Warburg (49) hat sehr weitgehende Versuche über die Assimilation der Kohlensäure gemacht. Versuchsobjekt war die Grünalge Chlorella, die drei bis sechs μ Durchmesser besitzt und sich leicht im Laboratorium züchten läßt. Eine solche Zelle enthält etwa 2 bis 5% Chlorophyll, das von Carotin und Xanthophyll begleitet wird, welche merkbar aber nur im Blaugrün und Blau absorbieren, während Chlorophyll im ganzen sichtbaren Spektralgebiet, besonders gut im Blau und Rot absorbiert.

Warburg unterscheidet bei der Kohlensäureassimilation zwei Vorgänge aus der Tatsache heraus, die Blackman (7) entdeckt hat, daß nämlich die Assimilationsgeschwindigkeit bei niedrigen Intensitäten von der Temperatur unabhängig ist, daß sie aber bei hohen Strahlungsintensitäten mit der Temperatur stark ansteigt. Es bestimmen also, je nach der Intensität der Bestrahlung, verschiedene Vorgänge die Geschwindigkeit der Assimilation, und Warburg unterscheidet diese beiden Vorgänge als die „photochemische Reaktion" und die „Blackmansche Reaktion".

a) Die photochemische Reaktion.

Für eine photochemische Reaktion im allgemeinen ist nach E. Warburg (43) charakteristisch „die chemische Wirkung, die von der Einheit der absorbierten Strahlungsenergie hervorgebracht wird".

Bei der Kohlensäureassimilation wird die photochemisch wirksame Strahlung nicht von derjenigen Substanz absorbiert, die gespalten wird. Sie ist keine einfache Photolyse der Kohlensäure; denn beim photochemischen Primärvorgang wird kein Sauerstoff abgespalten, sondern derselbe besteht in einer Wirkung auf das Chlorophyllmolekül und führt zur Bildung des photochemischen Primärproduktes, welches dann in Sekundärreaktionen mit dem „Acceptor" reagiert, der in der Blackmanschen Reaktion durch Umwandlung der Kohlensäure, wahrscheinlich in ein Derivat, gebildet wird. Die photochemische Reaktion ist unabhängig von der Temperatur proportional der absorbierten Strahlung. Außerhalb der Zelle wurde die Energieübertragung von den Pigmenten des Chlorophyllkornes auf die Kohlensäure noch nie nachgewiesen. Die Kohlensäure bleibt unverändert, wenn man kohlensäurehaltige Lösungen von Chlorophyll mit Wellenlängen des sichtbaren Spektrums bestrahlt. Die Bedingungen, unter denen die Energieübertragung in der assimilierenden Zelle erfolgt, sind verschieden von den Bedingungen die in Lösungen herrschen. Warburg (44) hat nachgewiesen, daß die Assimilation durch Stoffe, welche an der Zellwand adsorbiert werden (Narkotica), nach dem Maß der Adsorption gehemmt wird, und zwar werden die photochemische als auch die Blackmansche Reaktion ungefähr in gleichem Maßstabe gehemmt. Daraus folgt, daß die Assimilation sich an der festen Oberfläche des Chlorophyllkornes abspielt, nicht in Lösung. Die Lichtenergie wird von der narkotisierten Zelle normal absorbiert; sie wird aber nicht vollständig auf die Kohlensäure übertragen, sondern teilweise als Wärme von der Zelle wieder abgegeben.

Die bei der Absorption aufgenommene Energie steht einem Chlorophyllmolekül nur für kurze Zeit in frei wandelbarer Form zur Verfügung. Diese „Lebensdauer" des energiereichen Moleküls wird im allgemeinen auf 10^{-8} Sekunden geschätzt. Trifft in dieser Zeit ein solches Molekül nicht auf ein Kohlensäuremolekül, so ist die absorbierte Energie für die chemische Energie verloren. Soll also die absorbierte Energie chemisch möglichst vollständig ausgenützt werden, so darf kein Teil der Oberfläche länger als 10^{-8} Sekunden mit einem anderen Stoff als mit Kohlensäure bedeckt sein. Dies kann aber nicht der Fall sein, da die Zelle noch andere adsorbierbare Stoffe, zum mindesten Zucker, gelöst enthält, die die Kohlensäure von der Oberfläche verdrängen. In einfacher Weise erklärt diese Theorie eine Reihe von Tatsachen: Daß eine Zelle, die schwach belichtet wurde, also wenig Zucker enthält, die Energie vollständiger ausnützt als eine stark vorbelichtete Zelle; dann daß der Umsatz in chemische Energie verhindert wird durch chemisch indifferente Stoffe, die an Grenzflächen gehen; allgemein erklärt diese Theorie, warum der Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation keine konstante Größe ist, sondern sich mit dem Zustand der Zelle ändert.

b) Die Blackmansche Reaktion.

Sie wird wie die photochemische Reaktion durch chemisch indifferente Stoffe nach Maßgabe ihres Adsorptionskoeffizienten gehemmt; sie spielt sich also ebenfalls an Oberflächen ab. Im Gegensatz zur photochemischen wird die Blackmansche Reaktion auch durch Blausäure (45) und nach E. Negelein (30) durch Schwefelwasserstoff gehemmt. Daraus glaubt Warburg schließen zu können, daß eine Schwermetallkatalyse vorliegt, da die besondere Affinität der Blausäure zu Schwermetall bekannt ist.

Hemmungen der Blackmanschen Reaktion bei einer Blausäurekonzentration

von	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$	Molen/Liter	20 Prozent
„	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	„	55 „
„	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	„	95 „

Hemmungen der Blackmanschen Reaktion bei einer Schwefelwasserstoffkonzentration

von	10^{-6}	Molen/Liter	12 Prozent
„	10^{-5}	„	72 „
„	10^{-4}	„	100 „

Die Blackmansche Reaktion kann der photochemischen Reaktion vorangehen oder nachfolgen, kann also eine vorbereitende oder eine fortführende Reaktion sein. Ist sie eine vorbereitende Reaktion, in der die Kohlensäure chemisch verändert, etwa verestert oder amidiert wird (Acceptortheorie von O. Warburg), so sollte es möglich sein, der Kohlensäure nahestehende Substanzen zu finden, die in der bestrahlten Zelle unter Entwicklung von Sauerstoff gespalten werden.

Zur Prüfung seiner Theorie bestrahlte Warburg Chlorella in kohlensäurefreier Salzlösung unter Zusatz von Kohlensäurederivaten und findet, daß reichlich Sauerstoff entwickelt wird. Jedoch stammt dieser Sauerstoff nicht aus den Kohlensäurederivaten, sondern aus dem Nitrat und Wasser der Salzlösung. Denn bei diesen Versuchen wurde der Stickstoff des Nitrats unter Entwicklung von molekularen Sauerstoff zu Ammoniak reduziert. Es findet zunächst eine Dunkelreaktion statt, in der die Salpetersäure mit dem Kohlenstoff der Zellsubstanz unter Bildung von Kohlensäure reagiert, wobei sie selbst bis zur Stufe des Ammoniaks reduziert wird. Eine zweite Reaktion folgt dann bei Bestrahlung, in welcher der Kohlenstoff der Zellsubstanz unter Entwicklung von Sauerstoff regeneriert wird:

(1) $HNO_3 + H_2O + 2C = NH_3 + 2CO_2$

(2) $2CO_2 = 2C + 2O_2$

also Bilanzgleichung $HNO_3 + H_2O = NH_3 + 2O_2$

O. Warburg (48) gibt deshalb die Acceptortheorie auf und schließt sich der Auffassung an, daß die Blackmansche Reaktion eine fortführende Reaktion ist; diese Ansicht wird von Willstätter und Stoll (54) vertreten: In der photochemischen Reaktion wird das Hydrat der Kohlensäure in das isomere Formaldehydperoxyd umgelagert, in der Blackmanschen Reaktion das Formaldehydperoxyd in Formaldehyd und molekularen Sauerstoff gespalten.

Die Blackmansche Reaktion läßt sich hiernach vergleichen mit der Spaltung von Wasserstoffperoxyd in Wasser und molekularen Sauerstoff durch ein Ferment, das zu den „Katalasen" gehört.

Um diese Theorie Willstätters zu prüfen, bringt O. Warburg (48) Chlorella in Wasserstoffperoxyd von geringer Konzentration und es zeigt sich, daß die Alge im Dunkeln etwa ebensoviel Sauerstoff entwickelt, wie bei Bestrahlung in der Blackmanschen Reaktion entwickelt wird. Die Peroxydspaltung durch Chlorella zeigt auch sonst dieselben Eigenschaften wie die Blackmansche Reaktion: Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Wasserstoffperoxydspaltung, Blausäure und Narkotica hemmen dieselbe.

Hemmungen der Wasserstoffperoxydspaltung durch Chlorella bei einer Blausäurekonzentration

von $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ Molen/Liter 32 Prozent
„ $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ „ „ 83 „
„ $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ „ „ 93 „

Narkoticum	Hemmung der Blackmanschen Reaktion um 50% Millimole/Liter	Hemmung der H_2O_2-Zusetzung um 50% Millimole/Liter
Methylurethan	660	440
Äthylurethan	225	135
Propylurethan	73	80
Butylurethan (iso)	26	27
Amylurethan (iso)	12	9
Phenylurethan	0,5	weniger als: 1,5

Der Vergleich von Blackmanscher Reaktion und Wasserstoffperoxydspaltung durch Chlorella spricht also sehr zugunsten von Willstätters Theorie und auch Warburg (49) nimmt sie als die zur Zeit wahrscheinlichste an. Es wird also in der photochemischen Reaktion das Hydrat der Kohlensäure in Formaldehydperoxyd umgelagert $H_2CO_3 = CH_2O(O_2)$

und in der Blackmanschen Reaktion dieses in Formaldehyd und Sauerstoff gespalten $CH_2(O_2) = CH_2O + O_2$

Ueber den Einfluß äußerer Faktoren auf die Kohlensäureassimilation.

Die assimilatorische Leistung wird jeweils von dem im Minimum vorhandenen Faktor begrenzt. F. Blackman (7) zählt fünf einschränkende Faktoren auf, von denen die photosynthetische Leistung eines bestimmten Chloroplasten abhängt:

1. das verfügbare Kohlendioxyd
2. das verfügbare Wasser
3. die verfügbare Lichtenergie
4. das vorhandene Chlorophyll
5. die Temperatur im Chloroplasten.

Vom Einfluß des Wassers kann praktisch abgesehen werden, da für die Assimilation wohl immer genügend Wasser vorhanden ist. Willstätter (54) sagt: „In gewissen Grenzen, die aus älteren Untersuchungen bekannt sind, setzt das assimilierende Agens der Chloroplasten derart, wie wir es von Enzymen wissen, sein Substrat Kohlensäure der Konzentration proportional um und folgt mit der Reaktionsgeschwindigkeit der steigenden Temperatur, während es zugleich auch von der Lichtintensität abhängt, die es proportional dem absorbierten Energiebetrage verwertet, immer unter der Voraussetzung, daß die anderen äußeren Faktoren nicht limitierend wirken.“ Er ist der Ansicht, daß die Assimilationsgröße bei sonst konstanten Bedingungen dem Chlorophyllgehalt proportional ist.

Im Gegensatz dazu weist Briggs (9) durch Versuche nach, daß die Assimilationsfähigkeit junger Blätter trotz konstanten Chlorophyllgehalt von Tag zu Tag zunimmt. Also ist maßgebend nicht der Chlorophyllgehalt, sondern das Alter der Blätter.

Ueber den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation.

Die absorbierte Strahlungsenergie wird auf dreierlei Art verwandelt: 1. in Strahlung anderer Frequenz (im sichtbaren Gebiet als Fluoreszenzstrahlung erscheinend), 2. in Wärme und 3. in chemische Energie. Die empirische Reaktionsgleichung der Kohlensäureassimilation lautet:

$$6CO_2 + 6H_2O + 674\,000 \text{ cal.} = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Für ein Mol zersetzter Kohlensäure sind also 112 000,030 cal. nötig. Die Verwandlung von strahlender Energie in chemische Energie im Chloroplasten ist ein streng spezifischer Vorgang, d. h. die absorbierte Strahlungsenergie kann nur zur Reduktion der Kohlensäure verwendet werden, nicht auch zur Reduktion anderer Stoffe. Die Nitratassimilation nimmt ja auch ihren Weg über die Kohlensäure, wie schon weiter oben gezeigt wurde.

Brown und Escombe (10) bestrahlten grüne Blätter mit unzerlegtem Sonnenlicht und bestimmten die Kohlensäurezersetzung pro Kalorie auffallender Strahlung. Indem sie die Verbrennungs-

wärme der entstandenen Kohlehydrate mit der Energie der auffallenden Sonnenstrahlen verglichen, konnten sie das Verhältnis gewonnene chemische Energie zu Energie der auffallenden Sonnenstrahlen berechnen. Sie fanden, daß erst bei Belichtung mit einem Zwölftel des Sonnenlichtes oder auch bei einem Zwölftel Sonnenlichtintensität der Betrag des Kohlensäureverbrauchs abnimmt. Willstätter erklärt dies auf die Weise, daß ein Zwölftel des Sonnenlichtes schon genügt zur Assimilation bei der in der Luft vorhandenen Konzentration der Kohlensäure.

Bei einem Zwölftel Sonnenlichtintensität stellten Brown und Escombe fest, daß 4,1% der auffallenden Sonnenenergie in chemische Energie verwandelt wurde. Da aber ein Teil der Sonnenstrahlen reflektiert und zerstreut und auch von der farblosen Blattsubstanz (Wärmestrahlen) absorbiert wurde und noch 25% der Strahlen das Blatt durchdrangen, so schlossen Brown und Escombe, daß mindestens 6% der auffallenden Sonnenenergie in chemische Energie umgewandelt werden können.

Die spezifisch photochemische Wirkung kann aus diesen Versuchen nicht berechnet werden, weil die von den Pigmenten des Chlorophyllkornes absorbierte Strahlungsenergie nicht gemessen worden ist; es wurde nur gesagt, daß die Strahlungsintensität auf der Blattrückseite um 75% kleiner war als vorne.

Es wurden auch grüne und weiße Blätter derselben Pflanze (Acer negundo) bestrahlt und gefunden, daß beim weißen Blatt 25,5% der Strahlen durchgingen, beim grünen nur 21,3%.

F. Weigert (51) berechnete aus diesem Versuch die von den Pigmenten des grünen Blattes absorbierte Energie zu 25,5 —2,13 = 4,2%. Da nach Brown und Escombe 4,1% der auffallenden Energie als chemische Energie gewonnen wurden, so berechnete er weiter, daß die Ausbeute an chemischer Energie bei einem Zwölftel Sonnenlichtintensität $\frac{4,1}{4,2} \cdot 100 = 98\%$ betrug.

Weigert übersah aber, worauf Willstätter hinwies, daß die Lichtschwächungen durch die weiße Blattsubstanz im grünen und im weißen Blatte nicht gleich sind. Sie sind im grünen Blatt kleiner, weil in jedes innerhalb des grünen Blattes liegende Volumelement weniger Lichtenergie einströmt als in ein entsprechendes Volumelement des weißen Blattes.

O. Warburg (46) machte unter möglichster Ausschaltung der Atmung genaue Versuche über den Energieumsatz. Er bestrahlte mit Wellenlängen von 570 bis 645 $\mu\mu$, das ist gelb bis gelbrot, weil in diesem Spektralbezirk Chlorophyll allein von den drei Farbstoffen und zwar schwach absorbiert. Bei „Schattenpflanzen", die bei niedriger Lichtstärke gezüchtet worden waren, fand er, daß im Durchschnitt etwa 70% der absorbierten Energie in

chemische Energie umgewandelt werden, während „Lichtpflanzen", die bei hohen Lichtstärken gezüchtet worden waren, nur einen kleineren Bruchteil der absorbierten Energie, nämlich etwa 20%, umwandeln können.

Später hat Warburg (47) die Versuche in den einzelnen Spektralbezirken Rot (6610—690 $\mu\mu$), Gelb (578 $\mu\mu$), Grün (546 $\mu\mu$) und Blau (436 $\mu\mu$) wiederholt unter etwas anderen Anordnungen und fand folgende Mittelwerte:

für Rot	59	$\frac{\text{cal.}}{\text{cal.}} \cdot 100$
„ Gelb	53,5	„
„ Grün	44,4	„
„ Blau	33,8	„

Dem früheren berechneten Wert von 70% im Rot steht jetzt also der gemessene Wert von etwa 60% gegenüber.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Ausbeute an chemischer Energie mit der sinkenden Wellenlänge, also von Rot nach Blau abnimmt. Nach Einstein (12) besteht der Ansatz: $N = \frac{Qu,}{h.v}$ wobei N die Zahl der zersetzten Moleküle, Qu die absorbierte Strahlungsenergie, h eine Konstante und v die Schwingungszahl des Lichtes bedeutet. Daraus folgt, daß mit zunehmender Schwingungszahl die Zahl der versetzten Moleküle abnimmt. Die Lichtquantentheorie sieht also eine Abnahme der photochemischen Ausbeute mit abnehmender Wellenlänge voraus (Photochemisches Aequivalent — Gesetz von Einstein). Nach dieser Theorie findet Warburg (47), daß zur Zerlegung eines Kohlensäuremoleküls im Rot und Gelb etwa 4 Quanten, im Blau etwa 5 Quanten erforderlich sind. Ob die Reduktion durch weniger als 4 Quanten nicht möglich ist, oder ob man bei Verbesserung der Züchtungsmethoden auf noch höhere Ausbeuten kommt, ist noch nicht entschieden.

R. Wurmser (56) bezeichnet den Ausnutzungskoeffizienten mit $K = \frac{U + u,}{E}$ wobei U die Energiezunahme einer Pflanze im Licht in bestimmter Zeit, u die Energieabnahme durch Atmung in derselben Zeit im Dunkeln und E die Gesamtmenge der absorbierten Strahlungsenergie bedeutet. Er fand für eine grüne Meeresalge im Licht für Wellenlängen kleiner als 590 $\mu\mu$ den Ausnutzungskoeffizienten K gleich 52 bis 64% und für Wellenlängen zwischen 490 und 590 $\mu\mu$ dagegen K gleich 78 bis 90%.

O. Warburg (49) lehnt diese Ergebnisse ab, da Wurmser ähnlich wie Weigert die Lichtabsorption aus den Lichtschwächungen berechnete, die grüne und weiße Blätter derselben Pflanze hervorbrachten.

Ueber Beweise des Formaldehyds als Zwischenstufe bei der Kohlensäureassimilation.

Im Jahre 1924 teilten Neuberg und Gottschalk (32) mit, daß es Kurono mit Hilfe des Abfangverfahrens, das sich des Dimedons bedient, gelungen ist, bei der Assimilation der Grünalge Chlorella Formaldehyd in zwei von fünf Fällen nachzuweisen. Da keine experimentellen Daten mitgeteilt sind, ist die Richtigkeit des Resultates zu bezweifeln.

Zuerst machen Klein und Werner (2) im Jahre 1926 genaue Angaben über die Abfangverfahren zum Nachweis des Formaldehyds. Sie benützten erst das sekundäre neutrale, leicht wasserlösliche Kalium- und Natriumsulfit und erhielten positive Resultate, allerdings schwächer und unsicherer als bei der Abfangung mit Dimedon. Dasselbe ist Dimethylhydroresorcin mit der Formel $C_8H_{12}O_2$; die Beobachtung, daß einfache Aldehyde mit ihm unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zusammentreten, verdanken wir D. Vorländer (41), und Neuberg und Reinfurth (31) haben ein Anfangsverfahren damit ausgearbeitet.

Unter Benutzung dieses Abfangverfahrens wurde von Klein und Werner eine Methode ausgearbeitet, Formaldehyd in der intakten Pflanze abzufangen und anzureichern, die geringen Mengen des erhaltenen Produktes rein kristallisiert darzustellen und eindeutig zu identifizieren.

Da Dimedon als lipoidlöslicher Körper ein Narkoticum, wenn auch ein nicht sehr starkes ist, so mußte doch die Konzentration gesucht werden, die den Assimilationsvorgang noch nicht sehr hemmt und doch zur Abfangung wenigstens eines Teiles des Zwischenproduktes hinreicht. Das Dimedon verbindet sich mit Formaldehyd zu einem sehr unlöslichen Kondensationsprodukt (Formaldomedon $C_{17}H_{24}O_4$).

Es wurde bei voller Assimilation Formaldehyd eindeutig nachgewiesen in fast allen Versuchen. Ob er aus der Assimilationskette stammte, war damit noch nicht erwiesen.

Welche Mengen gefunden wurden, soll ein Beispiel zeigen: 10 g Frischgewicht von Elodea entsprechen etwa 0,4 g Trockengewicht, 8 mg Chlorophyll und diesem bei guter Assimilation 0,05 g assimilierter Kohlensäure pro Stunde; dieser entsprechen 33 mg Formaldehyd, bzw. 366 mg Formaldomedon. Abfangbar sind 8 bis 12 mg in zwei Stunden, also ungefähr der 60. Teil der theoretisch entstandenen Menge.

Es wurde nun die Möglichkeit der Entstehung auf anderen Wegen untersucht. Verunreinigungen auf analytischem Wege waren ausgeschaltet. Entstehung von Formaldehyd aus anderen Stoffen bei der Destillation wurde unmöglich gemacht. Eine Photolyse von Zuckern oder organischen Säuren in der Pflanze kommt nicht in Betracht, da Versuche mit diesen Stoffen negativ waren. Auch eine photolytische Spaltung aus Chlorophyll konnte unter den Assimilationsbedingungen nicht gefunden werden.

Nachdem alle diese Fehlerquellen ausgeschaltet waren, wurden noch physiologisch einengende Experimente unternommen.

In parallelen Versuchen mit den normalen wurde im Dunkeln bei Kohlensäureanwesenheit nur Azetaldehyd gefunden, der von der Atmung stammt, und ebenso in kohlensäurefreien Belichtungsversuchen nur Acetaldehyd neben hier und da greifbaren Spuren von Formaldehyd, der wohl auf die mit dem Dimedon eingeführten und von der Atmung stammenden Kohlensäuremengen zurückgeführt werden können.

Bei schwächerer Assimilation konnte Formaldehyd nie in greifbarer Menge erhalten werden. Narkose mit größeren Dimedonmengen oder mit Phenylurethan hemmten die Formaldehydbildung völlig, so daß nur der Atmungsaldehyd greifbar war. Bei Blausäurewirkung trat keine Spur von Formaldehyd, wohl aber Acetaldehyd auf.

Klein und Werner schreiben auf Grund dieser Versuche: „Das Ausbleiben der Formaldehydbildung bei Sistierung des Assimilationsmechanismus unter vollen Assimilationsbedingungen beweist die Rolle des Formaldehyds als Zwischenstufe bei der Assimilation."

Im folgenden sei ein Auszug aus den Versuchsprotokollen wiedergegeben. Formaldomedon und Acetaldomedon ließen sich durch das Mikroskop und den Schmelzpunkt der Kristalle unterscheiden. Formaldomedon 187 Grad, Acetaldomedon 139 Grad.

12. IX. 24.: Pflanzen 3 Stunden nach Versuchsabbruch aus der Lösung nach Abpressen entfernt, Lösung aufgearbeitet. Es wurden 10 g Pflanzenmaterial bei 20° C 6 Stunden belichtet.

Pflanzenmaterial	Belichtungsstärke Lux	Menge des erhaltenen Produktes mg	Schmelzpunkt C	Sonstiges
Elodea canadensis	70000	etwa 9	187	
dasselbe	dunkel	„ 8	139	
dasselbe	70000	„ 4	140 (etwa 20 Kriställchen schmelzen bei 185°)	ohne CO_2
Elodea densa	70000	etwa 8	187—188	
dasselbe	dunkel	„ 4	138—140	
dasselbe	70000	„ 4	140 (etwa 30 Kriställchen bei 187°)	ohne CO_2

Auf eine ganz andere Weise wollten andere Forscher die Formaldehydhypothese beweisen; doch die positiven Resultate können nur als Unterstützung, nicht als direkter Beweis gelten.

Schon Grafe und Wieser (19) haben festgestellt, daß Pflanzen in Formaldehyddämpfe enthaltender Atmosphäre sich rascher und kräftiger entwickelten als in gewöhnlicher Luft, und, daß der Trockensubstanzgehalt höher war als der der Kontrollpflanzen. Doch teilte Grafe (20) später mit, daß dies nur in Gegenwart von Sonnenlicht der Fall sei.

Jakoby (24) hat dann im Gegensatz dazu nachgewiesen, daß das Trockengewicht von grünen Blättern bei Formaldehydzuführung auch im Dunkeln zunimmt. Da aber Sauerstoff mit zugeführt wurde, bestand die Möglichkeit, daß der Aldehyd zunächst zu Kohlensäure oxydiert wurde und die dabei frei werdende Energie dann die Verwertung der Kohlensäure ohne Hilfe der Sonnenenergie ermöglichte. Er setzte also den Sauerstoffgehalt der Luft herab, und trotzdem nahm das Trockengewicht der Blätter zu.

Aehnliche Versuche machte Sabalitschka (34) mit Wasserpest. Nachdem den Pflanzen einige Tage das Licht entzogen worden war, damit der Stärkegehalt reduziert wurde, wurde denselben sowohl im Hellen wie im Dunkeln tagelang Formaldehyd geboten, wobei im Hellen jeder Zutritt von Kohlensäure ausgeschaltet wurde. Stets wurde eine deutliche Erhöhung des Stärkegehaltes beobachtet im Verhältnis zu den den gleichen Bedingungen unterworfenen, aber nicht mit Formaldehyd behandelten Pflanzen. Bei der günstigsten Formaldehydkonzentration von 0,024%, die auch auf die Atmung nicht schädigend wirkt, stieg der Stärkegehalt von 19,2% im Dunkeln auf etwa 21,55%.

Nr.	Gesamtzucker in %						Aus Formaldehyd entstandener Zucker auf frische Blätter berechnet	Aus Formaldehyd entstandene Trockensubstanz
	Versuchsblätter		Formaldehydblätter		Kontrollblätter			
	in Trocken-Substanz	in frischen Blättern	in Trocken-Substanz	in frischen Blättern	in Trocken-substanz	in frischen Blättern	in %	in %
1	7,63	1,06	7,97	1,17	7,54	1,04	0,12	0,70
2	10,35	1,45	11,03	1,57	10,24	1,42	0,14	0,51
3	10,43	1,36	10,95	1,48	10,46	1,31	0,15	0,80
4	10,16	1,37	10,81	1,52	9,79	1,28	0,20	0,86
5	10,21	1,38	10,93	1,55	9,92	1,34	0,19	0,69
6	9,30	1,24	10,63	1,57	9,30	1,25	0,33	1,40
7	10,37	1,50	11,17	1,70	9,41	1,28	0,31	1,17

Bodnar, Roth und Bernauer (5) zeigten, daß der Formaldehyd die Atmung der Blätter zu 50% verhindert, was bei der

Berechnung der entstandenen Trockensubstanz und des Zuckers berücksichtigt werden mußte. Sie verwendeten stärkefreie Blätter von Tropaeolum majus. Nebenstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Aus den Resultaten ist ersichtlich, daß der Zuckergehalt der Formaldehydblätter nicht nur größer als der der Kontrollblätter, sondern auch als der Anfangszuckergehalt der Blätter ist, was beweist, daß in den Blättern Zucker entsteht, der im Mittelwert 21,6% der Trockensubstanz ausmacht. (Minimum 15,7%, Maximum 27,5%.)

Weitere Untersuchungen müssen zeigen, aus was die größere Hälfte der aus Formaldehyd entstandenen Trockensubstanz besteht. Wahrscheinlich ist diese Verbindung irgend ein höheres — vielleicht zwischen Zucker und Stärke stehendes — Kohlehydrat.

Es wurden noch Versuche über Stärkeentstehung in Formaldehydblättern gemacht. Wieder wurden stärkefreie Tropaeolblätter verwendet. Die Formaldehydblätter und die Kontrollblätter wurden 4 Stunden dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt und in einstündigen Intervallen je ein Blatt mit Jod auf Stärke untersucht. In den Formaldehydblättern war der Stärkenachweis durchweg positiv, in den Kontrollblättern wurde sogar nach vierstündiger Bestrahlung Stärke nachgewiesen.

Wenn es eine allgemeine Tatsache ist, daß die Pflanzen bei künstlicher Ernährung im Dunkeln nur solche Stoffe, die sie auch in ihrem natürlichen Zustand bilden, zu Zucker und Stärke verarbeiten, dann beweist die beobachtete Verwertung des Formaldehyds im Dunkeln zum Aufbau von Zucker und Stärke, daß Formaldehyd auch unter normalen Verhältnissen eine Vorstufe der höheren Kohlehydrate bei der Kohlensäureassimilation ist.

Die Formaldehydkondensation.

Im Anschluß an die vorher erwähnten Versuche fand Bodnar (6), daß die Entstehung von Zucker aus Formaldehyd in den Tropaeolumblättern auf eine Enzymwirkung zurückzuführen ist. Er hat nämlich festgestellt, daß auch Blattbrei und Blattpulver imstande sind, Formaldehyd zu Zucker zu kondensieren. Diese Fähigkeit wurde dem Blattbrei und dem Blattpulver durch Kochen (Zerstörung des Enzyms) entzogen.

Die Entstehung von Zucker hat Kostytschew (26) durch die sogenannte Aldolkondensation beschrieben. Aus zwei Formaldehydmolekülen entsteht nämlich Glykolaldehyd:

$$H_2CO + H_2CO = CH_2OH \cdot CHO.$$

Glykolaldehyd ist eine zuckerartige Substanz; sie ergibt mit Formaldehyd zusammen durch Aldolkondensation Glyzerinaldehyd,

eine Triose, die schon scharf ausgeprägte Eigenschaften eines Zuckers besitzt:

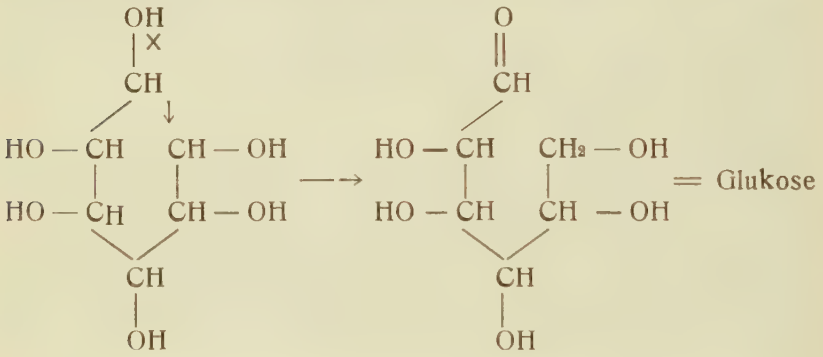
$$CH_2OH \cdot CHO + H_2CO = CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHO.$$

Aus den Triosen entstehen durch Kondensation die Hexosen, die sich auch direkt schon aus Glykolaldehyd bilden können.

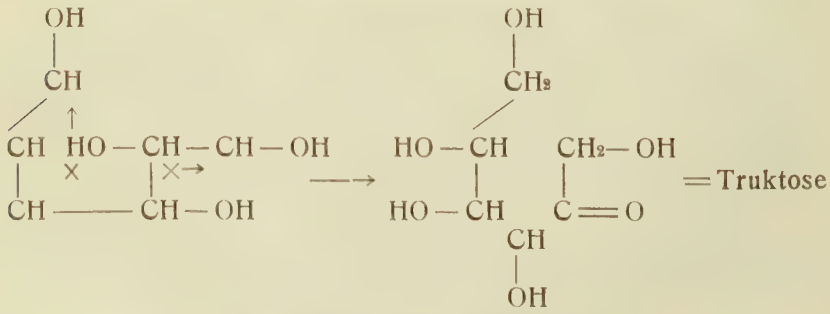
Nach der Baeyerschen Spannungstheorie stehen sich bei fünf bis sechs Kohlenstoffatomen die endständigen C so nahe, daß sich die Kette fast von selbst zum Ring schließt.

G. Woker (55) hat drei Fälle als die wahrscheinlichsten gehalten beim Zusammentreten von 6 Kohlenstoffatomen:

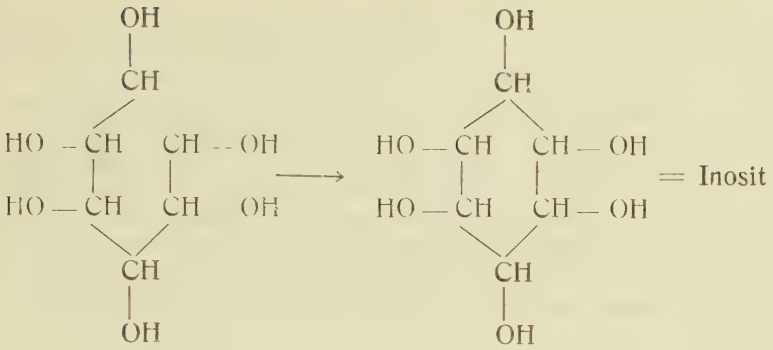
1. Ein H wird von einer endständigen CH(OH)-Gruppe an die andere endständige CH(OH)-Gruppe abgegeben, so daß also die eine Gruppe auf Kosten der anderen reduziert wird, und beide Gruppen abgesättigt und damit selbständig existenzfähig werden:



2. Es werden beide endständigen CH(OH)-Gruppen auf Kosten der beiden H der einen Nachbargruppe reduziert:



3. Zwischen den ungesättigten endständigen Gruppen findet Bindung unter Ringschluß statt:



Verlaufen 1 und 3 gleichzeitig, so kann neben Glukose Inosit selbst oder eines seiner Wasserabspaltungsprodukte gebildet werden, und wenn eines derselben zur Bindung an Glukose geeignet ist, so resultiert das betreffende Glukosid. Verlaufen 1 und 2 gleichzeitig, so wird ein Gemisch von Glukose und Fruktose (Invertzucker) entstehen, das dann unter natürlichen Bedingungen Rohrzucker oder ein entsprechendes Trisaccharid bilden wird.

Seltener werden 1 oder 2 oder 3 allein verlaufen. Die Kondensationsprodukte von 1 und 2, Stärke bzw. Inulin, würden dann nur das Glukose- bzw. Fruktosemolekül enthalten.

H. Fischer (18) stellt die ganze Kondensation so dar, daß der aus dem Formaldehyd durch Verdichtung entstandene Zucker dauernd durch Nerven- und Blattstiel abgeleitet wird. Die Geschwindigkeit der Ableitung hängt stark vom Licht und von der Temperatur ab. Zum Teil wird der Zucker auch gleich weiterverwendet, z. B. bei der Atmung. Nur wenn er eine gewisse, von Fall zu Fall wechselnde Konzentration übersteigt, wird er zu Stärke verdichtet, was auch Maige (29) fand. Derselbe hemmte die Stärkebildung in den Rinden- und Markzellen von Bohnenembryonen dadurch, daß er sie auf fünfprozentiger Glukoselösung keimen ließ, ud beobachtete nun die Stärkekondensation. Die Stärkekörner waren voluminös und zeigten mit Jod schwache oder gelbe, rote und violette Färbung und er gibt an, daß bei der Bildung von Stärke dieselben Reaktionen durchlaufen werden, wie beim Stärkeabbau, nur in umgekehrter Reihenfolge.

Schlußbetrachtung.

Aus diesen Ausführungen ist ersichtlich, daß die zur Zeit wahrscheinlichste Assimilationstheorie kurz folgende ist: Das Kohlendioxyd der Luft wird unter Zutritt von Wasser im Chloroplasten zu der Verbindung Chlorophyll-Kohlensäure addiert, welche sich durch die Wirkung des Sonnenlichts in das isomere Chlorophyll-Formaldehydperoxyd umlagert. Dieses Peroxyd wird durch eine Katalase

gespalten, wobei sich unter Abgabe von molekularem Sauerstoff wieder Chlorophyll und das Zwischenprodukt Formaldehyd bildet, welches sich in einer Reihe freiwillig verlaufender Reaktionen zu Zucker kondensiert. Bei Uebersteigung einer gewissen kritischen Konzentration verdichtet sich der Zucker zu Stärke. Doch hat Warburg (49) recht, wenn er schreibt: „Der Assimilationsvorgang bleibt problematisch, weil es nicht gelingt, Kohlensäure außerhalb der lebenden Zelle zu assimilieren, d. h. Kohlensäure mit den Wellenlängen des sichtbaren Spektrums außerhalb der Zelle zu spalten. Dies beweist, daß uns wesentliche Bedingungen an die der Lebensvorgang gebunden ist, noch verborgen sind."

Zum Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Hahn für die Ueberlassung und Korrektur der Arbeit zu danken.

Literaturverzeichnis.

1. Bach A. und Monosson M.: Ber. über d. ges. Physiol. 27, 258 (1924).
2. Baeyer A.: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 63 (1870).
3. Baur E.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 63, 706 (1908).
4. Bethe-Bergmann: Handbuch der Physiologie Bd. V, S. 328 u. 595, Berlin 1928.
5. Bodnar J., Roth L. E. und Bernauer C.: Biochem. Zeitschr. 190, 304 (1927).
6. Bodnar J.: Biochem. Zeitschr. 190, 322 (1927) und 201, 281 (1928).
7. Blackman F. F.: Ann. of Botany 19, 281 (1905).
8. Bredig G.: Die Umschau 18, 362 (1914).
9. Briggs G. E.: Ber. über d. ges. Physiol. 3, 420 (1920).
10. Brown H. T. und Escombe F.: Proc. Roy. Soc. London, Ser. B. 76, 24 (1905).
11. Brunner H. und Chuard E.: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 595 (1886).
12. Einstein A.: Poggendorffs Ann. d. Physik 4, 37, 833 (1912).
13. Engelmann Th. W.: Botan. Ztg. 46, 661 (1888).
14. Erlenmayer E.: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 634 (1877).
15. Euler H.: Grundlagen u. Ergebnisse d. Pflanzenchemie Bd. II, S. 119 u. III, 116.
16. Fischer E. und Passmore F.: Br. d. deutsch. chem. Ges. 22, 361 (1889).
17. Fischer E.: Journ. Chem. Soc. 91, 1749 (1907) und i. deutsch. Ausgabe bei J. Springer, Berlin (1908).
18. Fischer H.: Ber. über d. ges. Physiol. 1, 517 (1920).
19. Grafe V. und Wieser E.: Ber. d. deutsch. bot. Ges. 27, 431 (1909).
20. Grafe V.: Ber. d. deutsch. bot. Ges. 29, 19 (1911).
21. Hofmann K. A. und Schumpelt K.: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 49, 303 (1916).
22. Hoppe-Seyler: Physiol. Chem., S. 139, Berlin 1881.
23. Iwanowsky D.: Biochem. Zeitschr. 48, 328 (1913).
24. Jakoby M.: Biochem. Zeitschr. 101, 1 (1920) und 128, 119 (1922).
25. Klein G. u. Werner O.: Biochem. Ztschr. 168, 361, (1926).
26. Kostytschew S.: Lehrbch. d. Physiol. Bd. I, S. 155 u. 156, Berlin 1926.
27. Liebig J.: Ann. d. Chem. 46, 58, 66 (1843).
28. Löb W.: Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 745 (1905) und 12, 282 (1906).
29. Maige A.: Ber. über d. ges. Physiol. 28, 65 (1924) und 30, 404 (1925).
30. Negelein E.: Biochem. Zeitschr. 165, 203 (1925).
31. Neuberg C. und Reinfurth E.: Biochem. Zeitschr. 106, 281 (1920).
32. Neuberg C. und Gottschalk A.: Biochem. Zeitschr. 151, 168 (1924).
33. Pfeffer W.: Pflanzenphysiologie Bd. I. S. 318 (1897).
34. Sabalitschka Th. und Weidling H.: Biochem Zeitschr. 172, 45 (1926).
35. Schryver S. B.: Proc. Roy. Soc. Ser. B. 87, 387 (1914).
36. Stern K.: Zeitschr. f. Botanik 13, 193 (1921).
37. Stokes G. G.: On Light, London. Macmillan and Co., S. 285 (1892).
38. Stoklasa J.: Biochem. Zeitschr. 41, 364 (1912).
39. Thunberg T.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 106. 305 (1923).
40. Usher F. L. und Priestley J. H.: Proc. Roy. Soc. Ser. B. 84, 101 (1911).

41. Vorländer D.: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1801 (1897).
42. Wager H.: Proc. Roy. Soc. Ser. B. 87, 386 (1914).
43. Warburg E.: Zeitschrift f. Elektrochem. 26, 54 (1920).
44. Warburg O.: Biochem. Zeitschr. 100, 230 (1919).
45. — Biochem. Zeitschr. 103, 188 (1920).
46. — und Negelein E.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 102, 235 (1922).
47. — und Negelein E.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 106, 191 (1923).
48. — und Uyesugi J.: Biochem. Zeitschr. 146, 486 (1924).
49. — Biochem. Zeitschr. 166, 386 (1925).
50. Warner Ch. H.: Proc. Roy. Soc. Ser. B. 87, 378 (1914).
51. Weigert F.: Zeitschr. f. wiss. Phot. 11, 381 (1912).
52. — Zeitschr. f. physikal. Chem. 106, 313 (1923).
53. Willstätter R. und Stoll A.: Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913.
54 — und Stoll A.: Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918.
55. Woker G.: Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 176, 27 (1919).
56. Wurmser R.: Ber. über d. ges. Physiol. 23, 75 (1924).

Lebenslauf.

Ich wurde am 4. März 1910 als Sohn des verstorbenen Verlagsbuchhändlers Friedrich Alber in Ravensburg geboren. Nach dem Besuch der Grundschule absolvierte ich 9 Klassen an der Oberrealschule in Ravensburg und erhielt im Frühjahr 1929 das Zeugnis der Reife. Anfang Mai ging ich im selben Jahre an die Universität München, um mich dem Studium der Zahnheilkunde zu widmen. Im Wintersemester 1930/31 bestand ich an der Universität München das zahnärztliche Vorexamen und im Herbst 1932 das zahnärztliche Staatsexamen.